磁场作用下低温氧氮传质的可视化实验研究

张瑞平，张金辉，包士然，邱利民

（浙江大学制冷与低温研究所，浙江 杭州 310027）

摘要：氧分子具有顺磁性，因而在梯度磁场中会受到磁场力作用。低温精馏是空气分离的主要方法之一，也是氧的顺磁性的一个潜在应用领域。本文通过设计搭建的低温氧氮传质可视化实验装置，研究了两块永磁体磁缝处的梯度磁场对液氧液氮扩散传质过程的影响，借助自行研制的激光干涉测量系统，实时观察和测量磁场作用区域液氧液氮浓度的变化。实验结果表明，在传质过程中氧分子受到磁场力的作用，会依附在磁场较强的区域。同时，与传质方向相反的磁场力减慢了氧分子沿浓度梯度的传质，使得传质过程更加稳定。

关键词：传质；液氧；激光干涉；可视化

中图分类号：　　　**文献标识码：A**

Visualized Study On Mass Transfer Characteristics Of Cryogenic Nitrogen And Oxygen Under Magnetic Field

ZHANG Rui-Ping, ZHANG Jin-Hui, BAO Shi-Ran, QIU Li-Min

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Oxygen is paramagnetic, which is subjected to magnetic forces in the gradient magnetic field. The paramagnetism of oxygen is greatly enlarged under low temperatures, but is studied by very few researchers. Cryogenic distillation is one of the main methods for air separation, and is a potential application for the paramagnetism of oxygen. In this paper, the influence of gradient magnetic field on diffuse process between liquid oxygen and nitrogen is studied, through the visualization experimental setup we designed. The concentration of liquid oxygen and nitrogen of within the magnetic field is observed and measured dynamically by a self-designed laser interferometry system. The results show that oxygen will cling to the area where the magnetic field is the strongest, due to the magnetic force during the diffuse process. Also, mass transfer process of oxygen is reduced both in speed and in quantity due to the magnetic force which is in the direction opposite to the diffuse direction of oxygen. For this reason, the mass transfer process is more stable.

Key words: mass transfer; liquid oxygen; laser interferometry; visualization

---

收稿日期：2017-01-16

基金项目：国家自然科学基金面上项目（51276155）；教育部高校博士点基金优先发展领域课题（20130101130009）

作者简介：张瑞平（1992--），女，博士研究生。通信作者：邱利民，教授，limin.qiu@zju.edu.cn

0 引言

工业气体是化工、钢铁等行业的重要支撑，氧、氮、氩为其中需求量最大的三种。氧、氮、氩主要来源于空气分离，在目前主要的空气分离方法中，低温精馏法生产规模大，提纯精度高，应用最为广泛。低温精馏法的原理是利用空气组分的沸点的差异，通过逐级蒸发与冷凝，最终实现高沸点物质在塔底、低沸点物质在塔顶的富集。

除了沸点差异之外，氧氮分子的磁化率也存在显著不同。氧分子具有顺磁性，在磁场中会受到磁场力的作用向磁场较强的方向运动；氮分子具有逆磁性，其宏观磁矩的方向同磁场方向相反，在磁场作用下与氧分子呈反向运动。氧的磁化率在常见气体中最大，且是氮的 300 倍（300 K，气态）[1]。

氧氮磁化率的差异使得研究者们开始着眼于利用磁场从空气中直接富集氧气。Ohara[2]等设计了填有导磁金属丝的容器，通过超导磁体使容器内金属丝表面形成高磁场梯度，使得空气通过后容器内的氧浓度提高 0.4%。张弛[3]、王立[4]、王喜魁[5-7]等都提出一系列利用磁场进行富氧的装置，但是富氧效果较小。

从以上研究可以看出，由于顺磁性属于弱磁性，常温下磁场对氧的流动及传质过程影响十分有限。而根据居里定律，低温（90 K）下氧的磁化率是常温（300K）下的 3.3 倍，所以低温下的对氧的磁性的利用空间更大，而低温下磁场对氧的流动、传热及传质特性却鲜有研究。我们提出一种高效率、低能耗的梯度磁场辅助低温精馏空气分离方法[8]，该方法在精馏塔中引入置于塔板底部的磁性介质及相应的溢流装置，以及在规整填料塔部分引入磁性翅片，使得精馏过程中液层内部产生浓度梯度，进而促进两相界面传质，提高单位塔板的精馏效率，降低空分能耗。为了探究低温精馏过程中磁场对于传质可能的影响，我们搭建了低温氧氮传质可视化实验装置，利用激光干涉测量系统对液氧液氮混合传质过程进行了可视化观察与测量，利用气相色谱仪对流体浓度进行了辅助测量，获得了磁场对氧氮混合传质过程的影响。

1 实验原理

当分子有不为零的固有磁矩时，在磁场作用下，分子磁矩会转向为与外磁场方向一致，呈现顺磁效应。而分子磁矩为零时，在外磁场作用下，会产生一个微小的与外磁场方向相反的附加磁矩，这种现象称为抗磁效应。

具有磁性的物质单位质量受力为

$$\boldsymbol{F} = \frac{1}{2\mu_0}\chi_m \nabla \boldsymbol{B}^2 \qquad (1)$$

式中，$\boldsymbol{F}$ 为单位质量分子所受到的沿磁场梯度方向的磁化力，μ_0 为真空磁导率，其数值为 $4\pi\times10^{-7}$ H/m，χ_m 为单位质量磁化率，单位为 $m^3\ kg^{-1}$，$\boldsymbol{B}$ 为磁感应强度，单位为 T。

顺磁性物质的质量磁化率遵从居里定律：

$$\chi_m = \frac{C}{T} \qquad (2)$$

式中，C 为居里常数，T 为物质的绝对温度，单位为 K。

本文研究对象中，氧具有较强的顺磁性，气态时质量磁化率为 $1.35\times10^{-6}\ m^3\ kg^{-1}$[1]，在液态温度 90 K 时其质量磁化率为 $3.02\times10^{-6}\ m^3\ kg^{-1}$[1]，在梯度磁场中会受到磁力吸引；氮具有较低的抗磁性，气态时其质量磁化率约为 $-4.7\times10^{-9}\ m^3\ kg^{-1}$，在梯度磁场中会受到磁力的排斥。因此，在梯度磁场作用下的二元液体传质的过程中，氧氮除了受到浓度梯度即化学势的驱动以及重力的作用外，还会受到不同方向的磁场力的作用，从而呈现出不同的现象。

2 实验装置及方法

2.1 实验装置

本实验装置主要由供液系统、流动腔体和激光可视化测量系统组成，供液系统包括液氧液氮储罐、绝热管道，流动腔体包括外层真空腔和内层液体流道，可视化测量系统包括激光器、光学镜组、CCD 相机。实验装置流程图如下：

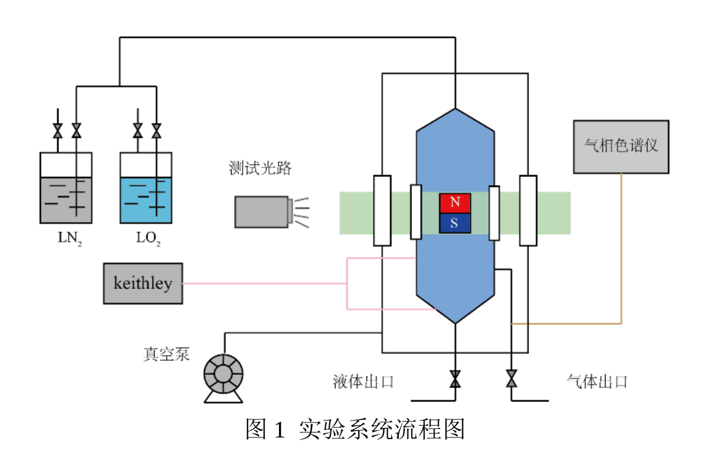


图 1 实验系统流程图

Fig.1 Scheme of experimental system

由于真空腔和流动腔上都需要安装光窗，而光窗的石英玻璃材料与流动腔的 304 不锈钢材料在液氮温区的热膨胀系数相差一个数量级以上（304 钢：10^{-5}/℃，玻璃：10^{-6}/℃至 10^{-7}/℃），采用可伐合金作为过渡金属与玻璃进行焊接后，再与法兰进行连接，使用无氧铜垫圈作为密封件。可伐合金与玻璃具有相近的热膨胀系数，所以在低温下不会产生附加应力，能够较好的保护玻璃，密封效果较好，同时便于拆换。

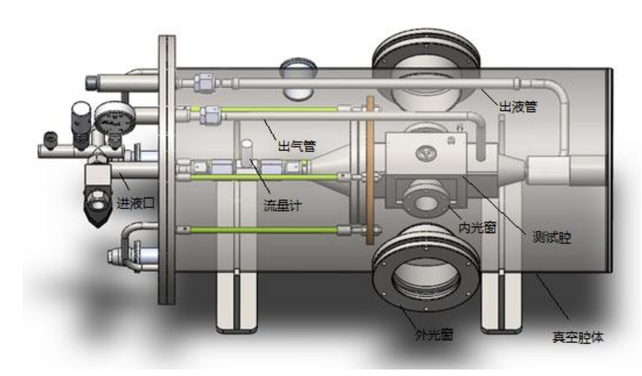


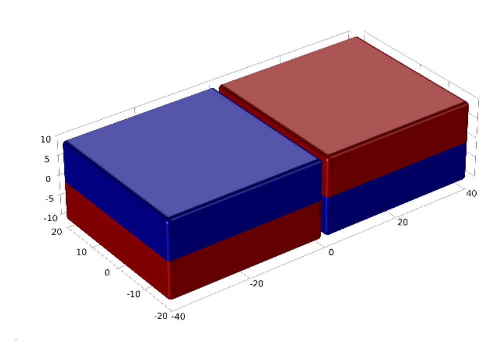
图 2 流动腔结构图

Fig.2 Flow chamber structure

实验进行时，先将真空腔抽到 10^{-3}Pa 的真空度以上，然后向流道中充入液氮进行预冷，预冷过程中蒸发的氮蒸汽通过排气管排出。预冷完成后继续充入液氮，控制液面高度至可视化窗口中央，此时记录下激光通过液氮的干涉图像。接着向流动腔内充入液氧，控制液氮液氧的体积比例约为 1:1，在充入和传质的过程中观察二元干涉条纹的疏密变化及条纹走向，以便知道流体混合物的浓度变化和传质方向。

混合液浓度测量通过在出气口处采用 1ml 微量进样器抽取气体并用气相色谱进行浓度分析。

梯度磁场的营造采用两块 N52 钕铁硼永磁体并排水平放置，置于测试腔底部，磁体中间用聚四氟垫片隔开。永磁体规格为 40×40×20 mm，狭缝宽度 1 mm。用高斯计测得方形表面磁感应强度最大处为 0.4 T，狭缝间最大处为 0.9 T。为了更好的比较磁场对液氧液氮传质的影响，我们将与磁体大小相同的两块聚四氟乙烯块放置在流动腔同样的位置，进行了无磁场下液氧液氮传质的对比实验。



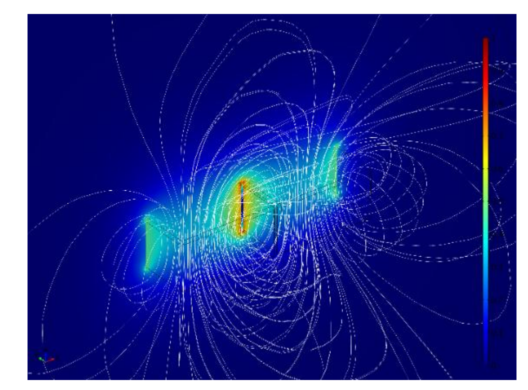


图 3 所布置磁体极性及磁感线分布示意图

Fig.3 Polarity and magnetic induced lines of the magnets

2.2 激光干涉测量系统

本实验采用马赫-曾德尔干涉系统观察和测量液体的浓度变化，He-Ne 激光器发出一束相干光后，通过分光镜将激光分成两束，一束通过测试腔，另一束作为参考光与通过测试区域的物光进行干涉，通过 CCD 相机拍摄实时干涉条纹。干涉光路图如下：

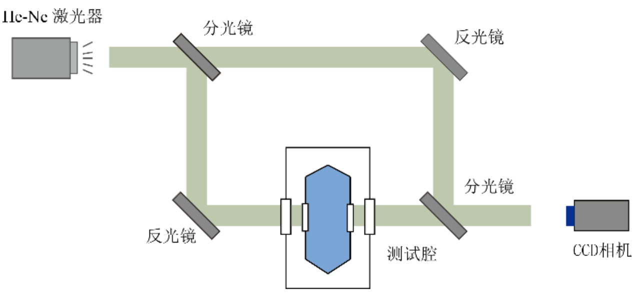


图 4 干涉系统示意图

Fig.4 Interferometry system

实验前先将光学镜组调至平行，使得两束光在空间上重合，在液氮稳定无波动的理想情况下，干涉图均匀无条纹，图像上没有明暗变化。实际实验中由于测试光窗玻璃不严格平行，同时在光路调节中，两束光存在微小的夹角，以及液氮表面蒸发带来液体内部的扰动，使得初始干涉图存在一些混乱的宽条纹。

3 实验结果及讨论

3.1 液氧液氮传质过程的现象观察

图 5 和图 6 分别给出了有磁场和无磁场液氧液氮混合传质过程的激光干涉图像。图 5（a）为充入液氧之前的干涉图像，液氮中存在一些不规则的无限宽条纹，这是由于液氮气液界面处液体的蒸发引起的液面波动以及可视光窗、光学镜组不完全平行导致的。从对比实验中可以发现，液氧充入之前液氮的条纹不影响整个传质过程的干涉条纹变化趋势的显现。

图 5 (b)-(h) 分别为通入液氧后 0 min、10 min、15 min、20 min、23 min、25 min、30 min 时的干涉图像。通过进液口向流动腔内注入液氧记为 t = 0 min 时刻，此时混合过程极为混乱，密度不均匀，没有规则可辨的干涉条纹。

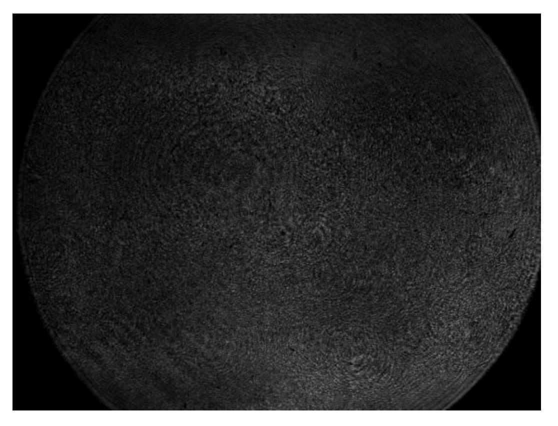
当 t = 10 min 时，混合液出现明显的分层现象，这是由于液氧受到底部磁场的作用力和重力的作用，向流动腔底部磁场较强的区域聚集，与上部液氮主体形成了浓度分层，故判断底部为富氧区域，顶部为富氮区域，中间为浓度梯度较大的传质区域。传质过程中干涉条纹为近似水平方向，条纹的法向也即竖直方向上存在较大浓度梯度，传质的主要方向为竖直方向。

从 t = 10 min 到 t = 15 min，底部液氧区域条纹变得连续、清晰，说明液体流动对传质的干扰减小，传质逐渐稳定。同时，中间密集传质区域垂直厚度减小，传质边界逐渐和液氧、液氮主体边界融合，条纹间距增大，说明浓度梯度减小。底部富氧区域在磁缝的梯度磁场影响下条纹呈拱形，拱形越接近磁缝处条纹越稀疏，说明氧浓度越均匀，综合传质方向判断磁缝处氧浓度最高。

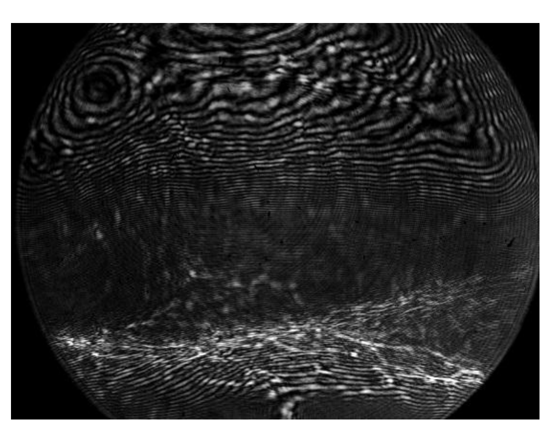
从 t = 20 min 至 t = 25 min，上部富氮区域与中部传质区域间已不存较大的条纹密度分界，上部条纹由水平方向发展为有角度的倾斜条纹。说明上部传质基本均匀，竖直方向浓度梯度较小。而底部富氧区域拱形清晰，随着时间的进行，条纹渐渐变疏，层层剥离。传质过程“拱形”的存在体现了梯度磁场对液氧的“拉拢”作用。传质 30 分钟后，“拱形”消失，液体基本混合均匀。传质过程结束后，通过气相色谱仪测得蒸发的气体中的氧浓度百分比为 47.2%。



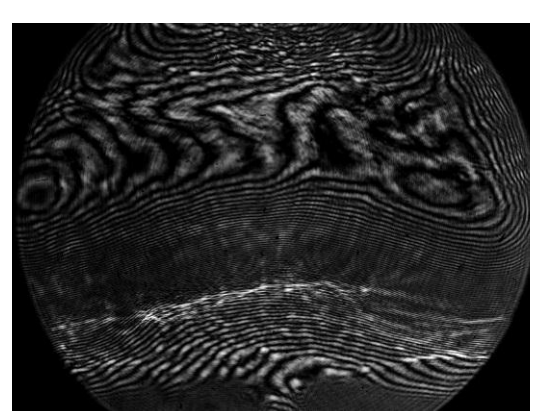
(a)充入液氧之前



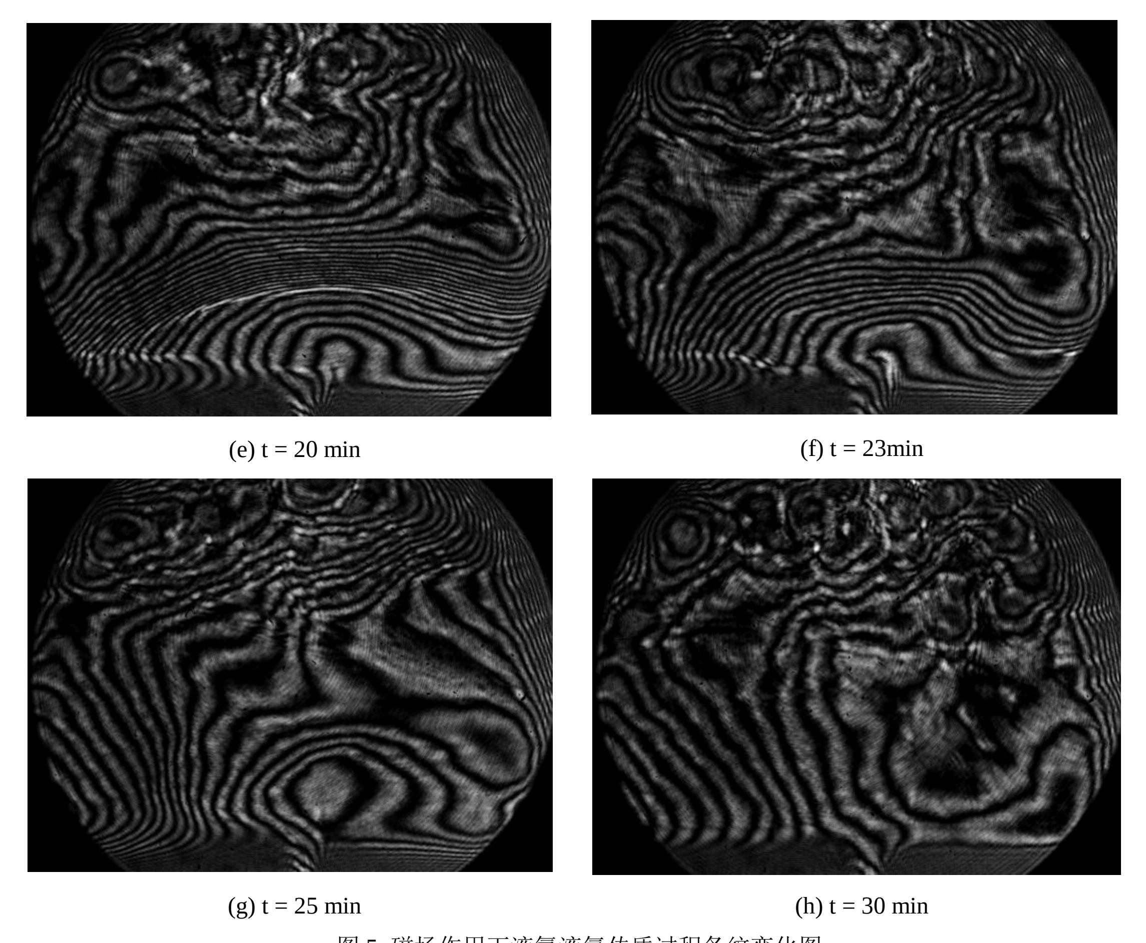
（b）t = 0 min（向液氮混入液氧）



(c) t = 10 min



(d) t = 15 min

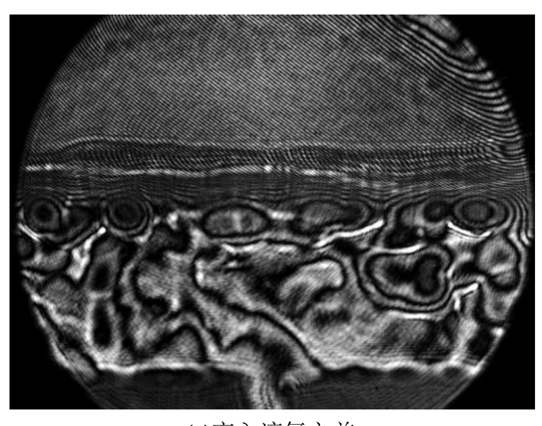

(e) t = 20 min (f) t = 23min

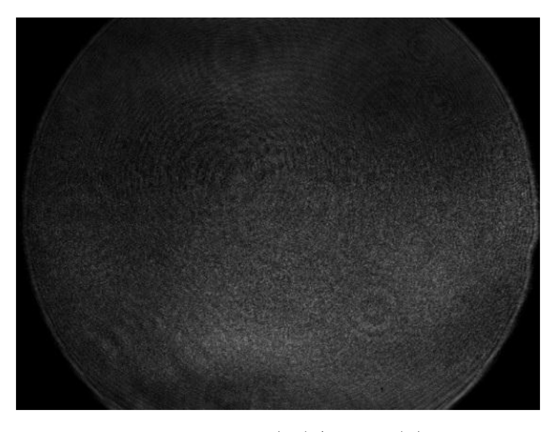
(g) t = 25 min (h) t = 30 min

图 5 磁场作用下液氮液氧传质过程条纹变化图

Fig.5 Interferograms during mass transfer process under magnetic field

无磁场作用情况下，在充入液氧之前，激光通过液氮同样存在一些无限宽条纹。图 6 (b)-(h)分别为通入液氧后 0 min、5 min、10 min、13 min、15 min、20 min、25 min 时的条纹。t = 5 min 时混合液较为混乱，条纹也杂乱无章；至 t =10 min 时，虽然边界较为模糊，但已能看出中间区域条纹较为密集，呈水平方向，传质方向为竖直方向，但是分层现象不明显。自 t=10 min 至 15 min，可看出传质区域逐渐下移且条纹间距逐渐变大，上中部混合液已大致传质均匀，上部传质较快的原因是上部液氮液面的蒸发扰动加快了液体主体内部的对流；至 t=20 min 时，全部区域条纹变得稀疏，传质基本完成；t=25 min 时干涉条纹已无明显变化。传质过程结束后，通过气相色谱仪测得蒸发的气体中的氧浓度百分比为 48.6%。


(a)充入液氧之前


（b）t = 0 min（向液氮混入液氧）

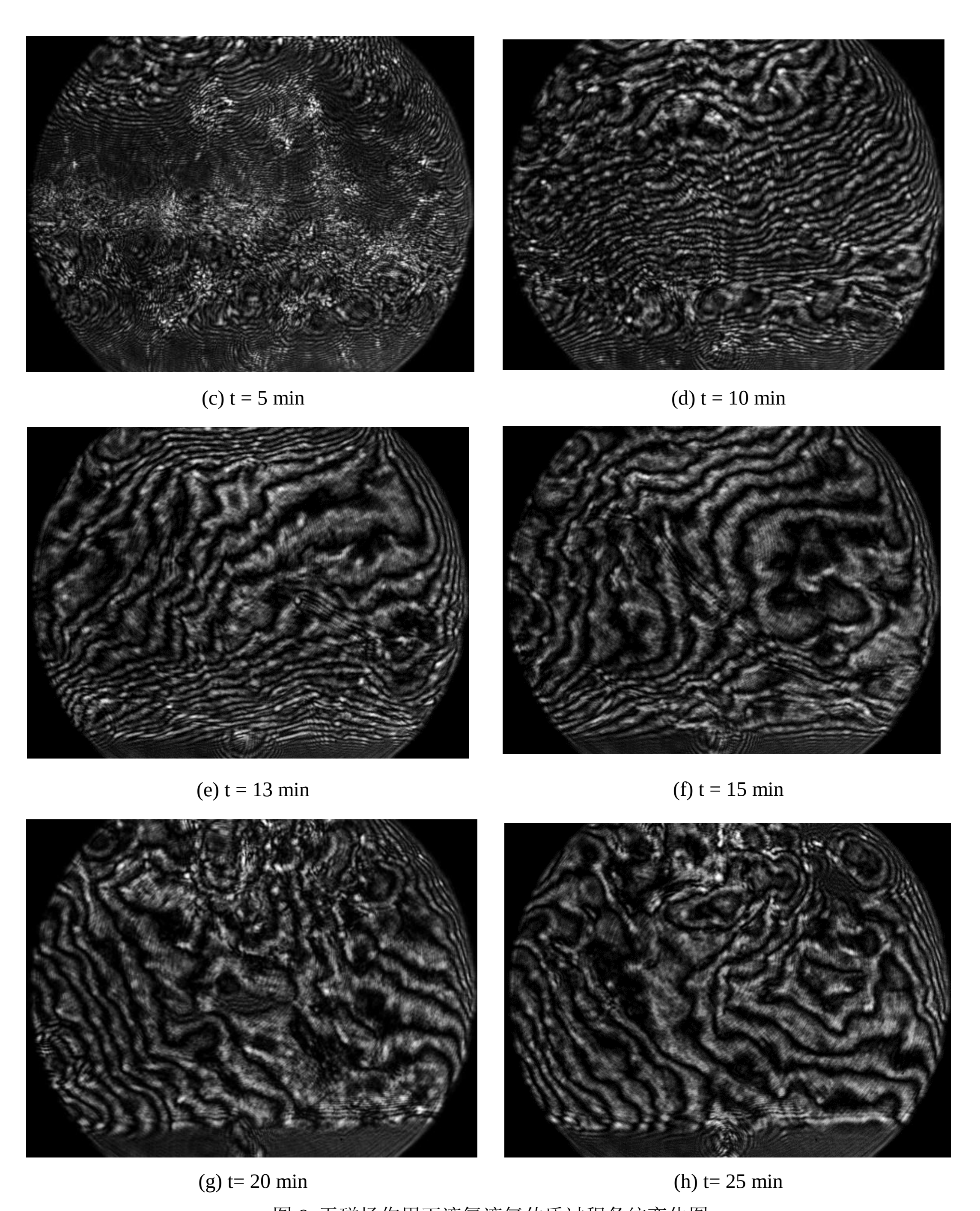


图 6 无磁场作用下液氮液氧传质过程条纹变化图

Fig.6 Interferograms during mass transfer process without magnetic field

3.2 液氧液氮传质过程的半定量分析

因为图像中条纹的密度分布反应了液体浓度梯度的变化，所以通过计算图像中传质方向上条纹的数量的变化可知液体浓度的变化。通过提取条纹数目随位置的变化关系，可以半定量地表征不同位置氧氮传质过程中的浓度变化。

以图 7 为例，在磁缝对应处的中轴线上提取干涉图条纹的信息，具体处理过程如下：

1）在所选轴线上提取像素点的灰度，灰度范围归一化为 0~1,0 为最暗，1 为最亮，如图 8 (a)。所以在图 6 上，灰度值的极大值为干涉条纹亮条纹的中心点，相邻亮条纹之间的距离越小，代表条纹越密集，浓度梯度变化越大；

2）通过计算相邻波峰间的距离，反映不同位置条纹数目变化的快慢，如图。波峰间条纹间距大，

说明区域内光的相位变化慢，即区域内液体浓度变化小，如图 8 (b)；

3）通过计算单位像素的波峰数量，得到条纹密度与位置的变化关系，反映了液体浓度梯度随位置的变化关系。为了减少随时间变化的内部扰动所引起的测量误差，对高速摄像机（50 fps）拍摄的连续 50 张图像进行处理，得到连续 50 张干涉图条纹密度分布的散点图，对散点图进行拟合得到条纹密度与相应位置的关系曲线，如图 8 (c)；

4）对曲线进行积分，得到条纹数与位置的关系曲线，如图 8 (d)，反映的是混合液体传质过程中氧的浓度随位置的分布。

5）如果忽略液氮的蒸发，可以假定传质过程中氧物质的量总量不变，即条纹数曲线下方面积一定，故可根据条纹数曲线对像素轴的积分为定值将不同时刻条纹数曲线置于一张图上，即可反映传质过程中液体动态浓度的变化，如图 9, 10。

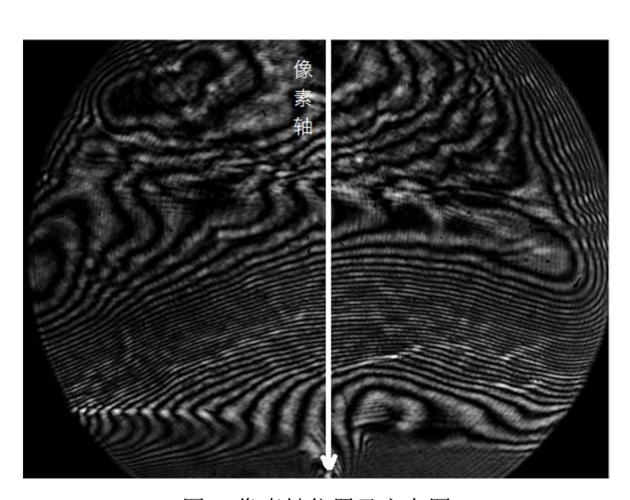
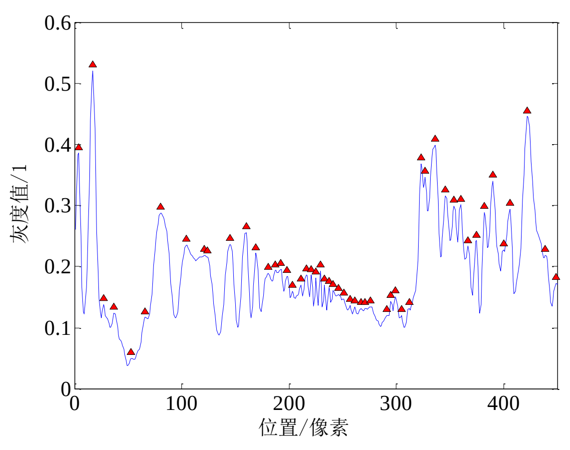


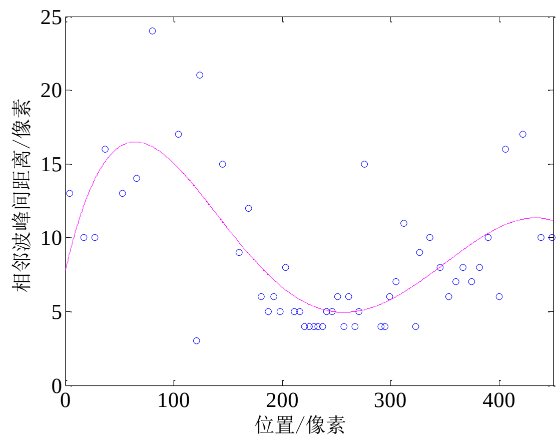
图 7 像素轴位置及方向图

Fig.7 Position and direction of pixel axis



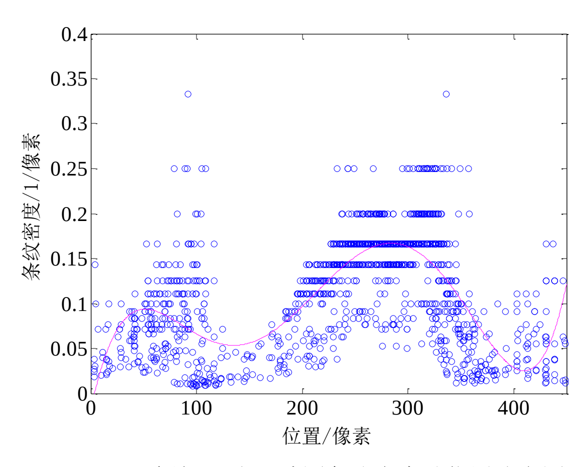
（a）灰度值随位置变化图

（a） Grayscale change with position



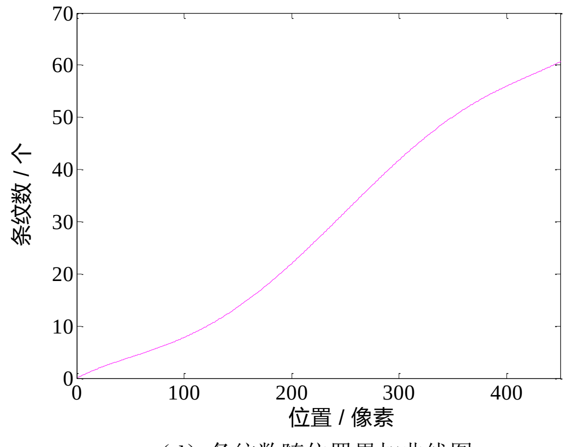
（b）相邻波峰距离随位置变化图

（b）Distance between adjacent vertices change with position



（c）连续 50 张干涉图条纹密度随位置分布图

（c）Distribution of fringe density change with position in 50 interferometry pictures



（d）条纹数随位置累加曲线图

（d）Total number of fringes change with position

图 8 条纹数量随位置的关系曲线的处理过程

Fig.8 Process to get number of fringes change with position

图 9 和图 10 半定量地反映了有磁场和无磁场情况下所取像素轴上氧氮浓度分布随时间的变化关系。可以看出，在传质初期(图 9 中 10 min, 15 min, 20 min，图 10 中 5 min)，条纹数曲线的斜率呈现先增加后减小的趋势。条纹数曲线的斜率代表浓度梯度，说明在传质初期中间传质区存在较大浓度梯度，上下液体主体内部浓度梯度较小，与图像相符。随着传质时间的进行，曲线斜率逐渐减小并趋于水平，说明随着传质的进行，氧浓度梯度逐渐减小。

图 9 和图 10 对比可以看出，在传质进行过程中，有磁场的曲线斜率总高于无磁场下的曲线斜率，说明有磁场存在时，传质时沿像素轴方向氧的浓度梯度总要大于无磁场的情况。

从图 10 中可以看出 20 min 和 25 min 几乎重合，说明无磁场情况下 20 min 时传质基本完成，而图 9 中从 20 min 到 25 min 的曲线斜率仍在变小，说明有磁场时的传质时间较长。

有磁场作用下，T=10min 时条纹数量随位置的变化量最大，即传质的初始浓度差最大，表明在磁场作用下，液氧会更多地沉淀至混合液体下方，而混合中流动导致的对流传质的影响更小。在 t = 10min 时，磁场力使得有磁场情况下比无磁场下氧的浓度差提高 45%。在 t = 20 min 时，有磁场比无磁场下氧的浓度差提高了 58%。

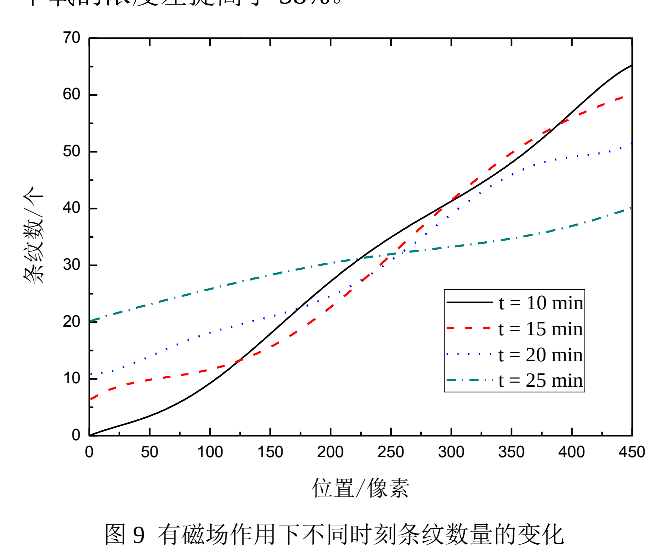


图 9 有磁场作用下不同时刻条纹数量的变化

Fig.9 Number of fringes change in different times under magnetic field

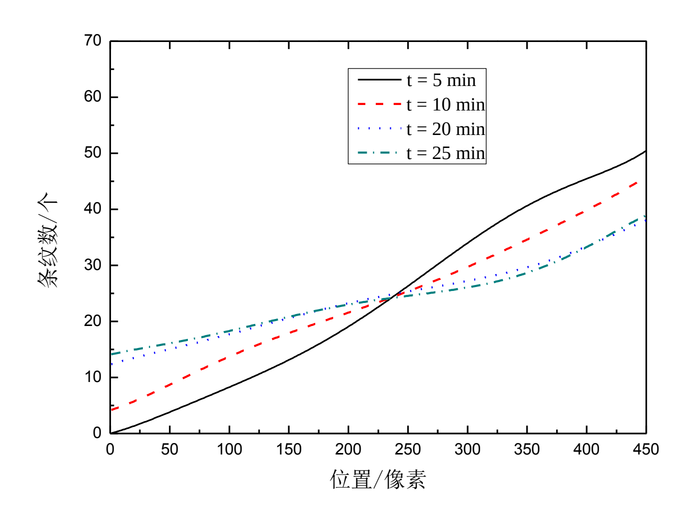


图 10 无磁场作用下不同时刻条纹数量变化

Fig.10 Number of fringes change in different times without magnetic field

4 结论

通过激光干涉技术对液氧液氮混合过程的浓度场进行了可视化的观察和半定量的测量后，我们可以得到如下结论：

1）在传质过程中，液氧受到的磁场力减少了液氧充入过程中对流对扩散传质的影响，起到了稳定传质的作用。磁场下传质过程中混合液出现明显分层现象。

2）磁场能够在流动过程中“捕捉”液氧，使得传质初始浓度差增加；传质 10 分钟后，有磁场情况下传质区域的液氧浓度差比无磁场下高 45%。传质 20 分钟后，有磁场情况下传质区域液氧浓度差比无磁场下高 58%。

3）由于磁场力的作用，有磁场情况下传质的时间比无磁场情况下长，传质过程更加稳定。

参考文献

[1] Lide D R. Handbook of Chemistry and Physics, 82th edn. CRC, Taylor & Francis, 2002, 4-133.

[2] Ohara T, Ichida T, Ooura H. Experiment on Oxygen Enrichment of Air Using Superconducting High Intensity Magnetic Field [J]. Bulletin of the Electrotechnical Laboratory. 1984, 12(48): 928-935.

[3] 张弛，张兆庆. 高梯度磁场氮氧分离技术探讨[J]. 磁性材料及器件，2003, 34 (3) : 21-22.

Zhang C，Zhang Z Q. High-gradient Magnetic Separation of Nitrogen and Oxygen: Principle and Design [J]. Magnetic Materials and Devices, 2003, 34(3): 21-22.

[4] 蔡军，王立，吴平. 磁致气流行为及其在氧气富集领域的应用[M]. 冶金工业出版社, 2008.

Cai J，Wang L，Wu P. Magnetically induced flow behavior and its application in the field of oxygen enrichment [M]. Metallurgical Industry Press, 2008:42-43.

[5] 王喜魁，陈正举，洪广欢，等. 高梯度强磁场聚氧集氮机理与实验方案研究[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版). 2005, 1(2): 25-29.

Wang X K，Chen Z J，Hong G H, et al. Study on Mechanism and Experiment Project of Concentrating Oxygen and Collecting Nitrogen in High-gradient Powerful Magnetic Field [J]. Journal of Shenyang Institute of Engineering. 2005, 1(2): 25-29.

[6] 王喜魁，陈正举，孟召军，等. 磁分离聚氧聚氮原理性实验装置研究[J]. 华北电力大学学报(自然科学版). 2008, 35(4): 70-74.

Wang X K，Chen Z J，Meng Z J, et al. Devices Studies of Principle for Oxygen Concentration and Nitrogen Collection by Magnetic Separation [J]. Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition). 2008, 35(4): 70-74.

[7] 项敬岩，王喜魁，李源. 磁场参数与富氧效果的关系分析[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版). 2008, 31(2): 162-165.

Xiang J Y，Wang X K，Li Y. Relationship Between Magnetic Field Parameters and Oxygen Enrichment Results [J]. Journal of Liaoning Normal University(Natural Science Edition). 2008, 31(2): 162-165.

[8] 包士然，张金辉，张小斌，等. 磁致空气分离技术的研究进展[J]. 浙江大学学报(工学版). 2015, 49(4): 605-615.

Bao S R, Zhang J H, Zhang X B, et al. Progress in Magnetic Air Separation Technology[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science). 2015, 49(4): 605-615.